

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

10-069053

PCT/JP00/05763

日本国特許庁

25.08.00

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1999年 8月25日

REC'D 13 OCT 2000

WIPO

PCT

出願番号

Application Number:

平成11年特許願第238409号

出願人

Applicant(s):

日立化成工業株式会社

4

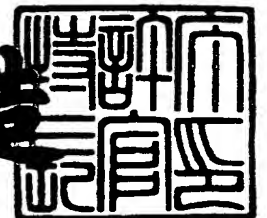
PRIORITY  
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 9月29日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3078634

【書類名】 特許願

【整理番号】 11300830

【提出日】 平成11年 8月25日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09J201/00  
C09J157/00

【発明の名称】 回路接続材料及びそれを用いた回路板の製造方法

【請求項の数】 7

【発明者】

    【住所又は居所】 茨城県つくば市和台4 8 日立化成工業株式会社 総合  
    研究所内

    【氏名】 藤縄 貢

【発明者】

    【住所又は居所】 茨城県つくば市和台4 8 日立化成工業株式会社 総合  
    研究所内

    【氏名】 湯佐 正己

【発明者】

    【住所又は居所】 茨城県つくば市和台4 8 日立化成工業株式会社 総合  
    研究所内

    【氏名】 野村 理行

【発明者】

    【住所又は居所】 茨城県つくば市和台4 8 日立化成工業株式会社 総合  
    研究所内

    【氏名】 金澤 朋子

【発明者】

    【住所又は居所】 茨城県下館市大字五所宮 1 1 5 0 番地 日立化成工業株  
    式会社 五所宮事業所内

    【氏名】 渡辺 伊津夫

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県下館市大字五所宮 1 1 5 0 番地 日立化成工業株式会社 五所宮事業所内

【氏名】 有福 征宏

【特許出願人】

【識別番号】 000004455

【氏名又は名称】 日立化成工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100071559

【弁理士】

【氏名又は名称】 若林 邦彦

【電話番号】 03-5381-2409

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010043

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 回路接続材料及びそれを用いた回路板の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 相対向する接続端子間に介在され、相対向する接続端子を加圧し加圧方向の接続端子間を電氣的に接続する接続材料であって、（１）ポリウレタン樹脂、（２）ラジカル重合性物質、（３）加熱により遊離ラジカルを発生する硬化剤を必須成分とし、

ポリウレタン樹脂 2 ～ 7 5 重量部

ラジカル重合性物質 3 0 ～ 6 0 重量部

加熱により遊離ラジカルを発生する硬化剤 0 . 1 ～ 3 0 重量部

フィルム形成材 0 ～ 4 0 重量部

を含む回路接続材料。

【請求項 2】 （１）～（４）の成分とさらに導電性粒子を必須成分とする請求項 1 に記載の回路接続材料。

【請求項 3】 ポリウレタン樹脂が、フローテスト法での流動点が 4 0 ～ 1 4 0 ℃の範囲内である請求項 1 または請求項 2 に記載の回路接続材料。

【請求項 4】 フィルム形成材が、フェノキシ樹脂である請求項 1 ないし請求項 3 のいずれかに記載の回路接続材料。

【請求項 5】 ラジカル重合性物質が、ウレタンアクリレートである請求項 1 ないし請求項 4 のいずれかに記載の回路接続材料。

【請求項 6】 第一の接続端子を有する第一の回路部材と、第二の接続端子を有する第二の回路部材とを、第一の接続端子と第二の接続端子を対向して配置し、対向配置した第一の接続端子と第二の接続端子の間に請求項 1 ないし請求項 5 のいずれかに記載の回路接続材料を介在させ、加熱加圧して前記対向配置した第一の接続端子と第二の接続端子を電氣的に接続させる回路板の製造方法。

【請求項 7】 少なくとも一方の接続端子の表面が金、銀、白金族の金属から選ばれる少なくとも一種で構成される請求項 6 に記載の回路板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は接着剤組成物と導電性粒子を用いた回路接続材料および回路板の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

エポキシ樹脂系接着剤は、高い接着強さが得られ、耐水性や耐熱性に優れること等から、電気・電子・建築・自動車・航空機等の各種用途に多用されている。中でも一液型エポキシ樹脂系接着剤は、主剤と硬化剤との混合が不必要であり使用が簡便なことから、フィルム状・ペースト状・粉体状の形態で使用されている。この場合、エポキシ樹脂と硬化剤及び変性剤との多様な組み合わせにより、特定の性能を得ることが一般的である。（例えば、特開昭62-141083号公報）。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記特開昭62-141083号公報に示されるフィルム状接着剤は、作業性に優れるものの、20秒程度の接続時間で140～180℃程度の加熱、10秒では180～210℃程度の加熱が必要であった。

この理由は、短時間硬化性（速硬化性）と貯蔵安定性（保存性）の両立により良好な安定性を得ることを目的として、常温で不活性な触媒型硬化剤を用いているために、硬化に際して十分な反応が得られないためである。

近年、精密電子機器の分野では、回路の高密度化が進んでおり、接続端子幅、接続端子間隔が極めて狭くなっている。このため、従来のエポキシ樹脂系を用いた回路接続材料の接続条件では、配線の脱落、剥離や位置ずれが生じるなどの問題があった。また、生産効率向上のために10秒以下で接続できる接続時間の短縮化が求められてきている。これらの要求を満たすためには、低温でしかも短時間で硬化することの出来る低温速硬化性の回路接続材料が必要不可欠となっている。

本発明の目的は、従来のエポキシ樹脂系よりも低温速硬化性に優れ、かつ、可使時間を有する電気・電子用の回路接続材料及びそれを用いた回路板の製造方法を提供することにある。

#### 【0004】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明は、相対向する接続端子間に介在され、相対向する接続端子を加圧し加圧方向の接続端子間を電氣的に接続する接続材料であって、（１）ポリウレタン樹脂、（２）ラジカル重合性物質、（３）加熱により遊離ラジカルを発生する硬化剤を必須成分とし、

ポリウレタン樹脂      ２～７５重量部

ラジカル重合性物質      ３０～６０重量部

加熱により遊離ラジカルを発生する硬化剤      ０．１～３０重量部

フィルム形成材      ０～４０重量部

を含む回路接続材料である。

また、本発明は、上記（１）～（４）の成分とさらに導電性粒子を必須成分とすることが好ましい回路接続材料である。そして、ポリウレタン樹脂のフローテスト法での流動点が４０～１４０℃の範囲内であると好ましく、フィルム形成材が、フェノキシ樹脂であると好ましく、ラジカル重合性物質が、ウレタンアクリレートであると好ましい上記の回路接続材料である。

さらに、本発明は、第一の接続端子を有する第一の回路部材と、第二の接続端子を有する第二の回路部材とを、第一の接続端子と第二の接続端子を対向して配置し、対向配置した第一の接続端子と第二の接続端子の間に上記のいずれかの回路接続材料を介在させ、加熱加圧して前記対向配置した第一の接続端子と第二の接続端子を電氣的に接続させる回路板の製造方法である。そして、少なくとも一方の接続端子の表面が金、銀、白金族の金属から選ばれる少なくとも一種で構成されると好ましい回路板の製造方法である。

#### 【0005】

##### 【発明の実施の形態】

本発明に用いる加熱により遊離ラジカルを発生する硬化剤としては、過酸化化



合物、アゾ系化合物などの加熱により分解して遊離ラジカルを発生するものであり、目的とする接続温度、接続時間、ポットライフ等により適宜選定されるが、高反応性とポットライフの点から、半減期 10 時間の温度が 40℃ 以上、かつ、半減期 1 分の温度が 180℃ 以下の有機過酸化物が好ましく、半減期 10 時間の温度が 60℃ 以上かつ、半減期 1 分の温度が 170℃ 以下の有機過酸化物がさらに好ましい。接続時間を 10 秒以下とした場合、硬化剤の配合量は十分な反応率を得るためには 0.1～30 重量部とするのが好ましく 1～20 重量部がより好ましい。硬化剤の配合量が 0.1 重量部未満では、十分な反応率を得ることができず良好な接着強度や小さな接続抵抗が得られにくくなる傾向にある。配合量が 30 重量部を超えると、回路接続材料の流動性が低下したり、接続抵抗が上昇したり、回路接続材料のポットライフが短くなる傾向にある。

これらの有機過酸化物には、ジアシルパーオキシaid、パーオキシジカーボネート、パーオキシエステル、パーオキシケタール、ジアルキルパーオキシaid、ハイドロパーオキシaid、シリルパーオキシaidなどが例示され、これらから選定できる。

#### 【0006】

ジアシルパーオキシaid類としては、イソブチルパーオキシaid、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキシaid、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキシaid、オクタノイルパーオキシaid、ラウロイルパーオキシaid、ステアロイルパーオキシaid、スクシニクパーオキシaid、ベンゾイルパーオキシトルエン、ベンゾイルパーオキシaid等が挙げられる。

#### 【0007】

パーオキシジカーボネート類としては、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシメトキシパーオキシジカーボネート、ジ(2-エチルヘキシルパーオキシ)ジカーボネート、ジメトキシブチルパーオキシジカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチルパーオキシ)ジカーボネート等が挙げられる。

## 【0008】

パーオキシエステル類としては、クミルパーオキシネオデカノエート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシノエデカノエート、t-ヘキシルパーオキシネオデカノエート、t-ブチルパーオキシピバレート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノネート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(2-エチルヘキサノイルパーオキシ)ヘキサン、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシ-2-エチルヘキサノネート、t-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノネート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノネート、t-ブチルパーオキシイソブチレート、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、t-ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、t-ブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノネート、t-ブチルパーオキシラウレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(m-トルオイルパーオキシ)ヘキサン、t-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネート、t-ヘキシルパーオキシベンゾエート、t-ブチルパーオキシアセテート等を挙げることができる。

## 【0009】

パーオキシケタール類では、1, 1-ビス(t-ヘキシルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-(t-ブチルパーオキシ)シクロドデカン、2, 2-ビス(t-ブチルパーオキシ)デカン等が挙げられる。

## 【0010】

ジアルキルパーオキサイド類では、 $\alpha, \alpha'$ -ビス(t-ブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、ジクミルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、t-ブチルクミルパーオキサイド等が挙げられる。

## 【0011】

ハイドロパーオキサイド類では、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサ

イド、クメンハイドロパーオキサイド等が挙げられる。

【0012】

シリルパーオキサイド類としては、*t*-ブチルトリメチルシリルパーオキサイド、ビス(*t*-ブチル)ジメチルシリルパーオキサイド、*t*-ブチルトリビニルシリルパーオキサイド、ビス(*t*-ブチル)ジビニルシリルパーオキサイド、トリス(*t*-ブチル)ビニルシリルパーオキサイド、*t*-ブチルトリアリルシリルパーオキサイド、ビス(*t*-ブチル)ジアリルシリルパーオキサイド、トリス(*t*-ブチル)アリルシリルパーオキサイド等が挙げられる。

【0013】

また、回路部材の接続端子の腐食を抑えるために、硬化剤中に含有される塩素イオンや有機酸は5000ppm以下であることが好ましく、さらに、加熱分解後に発生する有機酸が少ないものがより好ましい。具体的には、前記した有機過酸化物のなかでパーオキシエステル類、ジアルキルパーオキサイド類、ハイドロパーオキサイド類、シリルパーオキサイド類から選定され、なかでも高反応性で速硬化性が得られるパーオキシエステル類から選定されることが好ましい。これらのは適宜混合して用いることができる。

これらの遊離ラジカル発生剤は単独または混合して使用することができ、分解促進剤、抑制剤等を混合して用いても良い。

また、これらの硬化剤をポリウレタン系、ポリエステル系の高分子物質等で被覆してマイクロカプセル化したものは、可使時間が延長されるために好ましい。

【0014】

本発明で用いるポリウレタン樹脂は、分子内に2個の水酸基を有するジオールと2個のイソシアネート基を有するジイソシアネートの反応により得られる樹脂であり、硬化時の応力緩和に優れ、極性を有するため接着性が向上する。

ジオールとしては線状の末端水酸基を有するものであれば使用することができ、具体的には、ポリエチレンアジペート、ポリジエチレンアジペート、ポリプロピレンアジペート、ポリブチレンアジペート、ポリヘキサメチレンアジペート、ポリネオペンチルアジペート、ポリカプロラクトンポリオール、ポリヘキサメチレンカーボネート、シリコーンポリオール、アクリルポリオール、ポリエチレン

グリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどが挙げられる。これらは、単独でも、また、2種以上を併用することもできる。また多価アルコールを併用することもできる。

ジイソシアネートとしては、イソホロンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、4、4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレン-1，5-ジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、4，4'-メチレンビスシクロヘキシルジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート等が挙げられる。これらは単独あるいは併用して用いても良い。

本発明で用いるポリウレタン樹脂の重量平均分子量は、10000～1000000が好ましい。重量平均分子量が、10000未満では、回路接続材料の凝集力が低下し、十分な接着強度が得られにくくなる傾向にある。1000000を超えると混合性、流動性が悪くなる傾向にある。

また、ジオールとジイソシアネートからポリウレタン樹脂を合成する際に、多価アルコール、アミン類、酸無水物等を配合し適宜反応させても良く、例えば酸無水物と反応させて得られるイミド基含有ポリウレタンは、接着性や耐熱性が向上するので好ましい。

本発明で使用するポリウレタン樹脂は、ラジカル重合性の官能基などによって変性されていても良く、ラジカル重合性の官能基で変性したものは耐熱性が向上するため好ましい。

本発明で使用するポリウレタン樹脂は、フローテスト法での流動点が40～140℃の範囲内であるものが好ましい。フローテスト法での流動点は、フローテストを用いて測定し、直径1mmのダイを用い、3MPaの圧力をかけて、昇温速度2℃/分で昇温した時のシリンダの動き始める温度である。本発明で使用するポリウレタン樹脂は、このフローテスト法での流動点が40～140℃の範囲内で適用可能であり、50℃～100℃であることがより好ましい。フローテスト法での流動点が、40℃未満では、フィルム成形性、接着性に劣るようになり、140℃を超えると流動性が悪化し電氣的接続に悪影響するようになる。

## 【0015】

本発明で使用するフィルム形成材としては、ポリイミド樹脂、ポリビニルホルマール樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリアミド樹脂、キシレン樹脂、フェノキシ樹脂等が挙げられる。これらは適宜併用して用いることができる。フィルム形成材とは、液状物を固形化し、構成組成物をフィルム形状とした場合に、そのフィルムの取扱いが容易で、容易に裂けたり、割れたり、べたついたりしない機械特性等を付与するものであり、通常の状態での取扱いができるものである。中でも接着性、相溶性、耐熱性、機械強度に優れることからフェノキシ樹脂が好ましい。

## 【0016】

フェノキシ樹脂は二官能フェノール類とエピハロヒドリンを高分子量まで反応させるか、又は二官能エポキシ樹脂と二官能フェノール類を重付加させることにより得られる樹脂である。具体的には、二官能フェノール類 1 モルとエピハロヒドリン 0.985～1.015 モルとをアルカリ金属水酸化物の存在下で非反応性溶媒中で 40～120℃の温度で反応させることにより得ることができる。

また、樹脂の機械的特性や熱的特性の点からは、特に二官能エポキシ樹脂と二官能フェノール類の配合当量比をエポキシ基/フェノール水酸基=1/0.9～1/1.1としアルカリ金属化合物、有機リン系化合物、環状アミン系化合物等の触媒の存在下で沸点が 120℃以上のアミド系、エーテル系、ケトン系、ラクトン系、アルコール系等の有機溶剤中で反応固形分が 50 重量%以下で 50～200℃に加熱して重付加反応させて得たものが好ましい。二官能エポキシ樹脂としては、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、ビスフェノール AD 型エポキシ樹脂、ビスフェノール S 型エポキシ樹脂などがある。二官能フェノール類は 2 個のフェノール性水酸基をもつもので、例えば、ハイドロキノン類、ビスフェノール A、ビスフェノール F、ビスフェノール AD、ビスフェノール S 等のビスフェノール類などが挙げられる。

フェノキシ樹脂はラジカル重合性の官能基により変性されていても良い。

## 【0017】

本発明で使用するラジカル重合性物質は、ラジカルにより重合する官能基を有

する物質であり、アクリレート、メタクリレート、マレイミド化合物等が挙げられる。ラジカル重合性物質はモノマー、オリゴマーいずれの状態でも用いることが可能であり、モノマーとオリゴマーを併用することも可能である。

アクリレートの具体例としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、イソプロピルアクリレート、イソブチルアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、2-ヒドロキシ-1,3-ジアクリロキシプロパン、2,2-ビス〔4-(アクリロキシメトキシ)フェニル〕プロパン、2,2-ビス〔4-(アクリロキシポリエトキシ)フェニル〕プロパン、ジシクロペンタニルアクリレート、トリシクロデカニルアクリレート、トリス(アクリロイロキシエチル)イソシアヌレート、イソシアヌル酸エチレンオキサイド変性ジアクリレート、ウレタンアクリレート及びそれらに対応するメタクリレート等が挙げられる。これらは単独または併用して用いることができ、必要によっては、ハイドロキノン、メチルエーテルハイドロキノン類などの重合禁止剤を適宜用いてもよい。ジシクロペンタニル基および／またはトリシクロデカニル基および／またはトリアジン環を有する場合は、耐熱性が向上するので好ましい。また、リン酸エステル構造を有するラジカル重合性物質を上記ラジカル重合性物質と併用して用いた場合、金属等の無機物表面での接着強度が向上するので好ましい。

#### 【0018】

リン酸エステル構造を有するラジカル重合性物質は、無水リン酸と2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートの反応物として得られる。具体的には、モノ(2-メタクリロイルオキシエチル)アッシドホスフェート、ジ(2-メタクリロイルオキシエチル)アッシドホスフェート等が挙げられる。これらは単独でも併用することもできる。

ウレタンアクリレートは分子内に少なくとも1個以上のウレタン基を有するもので、例えばポリテトラメチレングリコールなどのポリオールとポリイシシアネート及び水酸基含有アクリル化合物の反応物として得られもので、接着性に優れるため好ましい。

## 【0019】

マレイミド化合物としては、分子中にマレイミド基を少なくとも2個以上含有するもので、例えば、1-メチル-2,4-ビスマレイミドベンゼン、N, N'-m-フェニレンビスマレイミド、N, N'-p-フェニレンビスマレイミド、N, N'-m-トリレンビスマレイミド、N, N'-4,4-ジフェニレンビスマレイミド、N, N'-4,4-(3,3'-ジメチルピフェニレン)ビスマレイミド、N, N'-4,4-(3,3'-ジメチルジフェニルメタン)ビスマレイミド、N, N'-4,4-(3,3'-ジエチルジフェニルメタン)ビスマレイミド、N, N'-4,4-ジフェニルメタンビスマレイミド、N, N'-4,4-ジフェニルプロパンビスマレイミド、N, N'-4,4-ジフェニルエーテルビスマレイミド、N, N'-3,3'-ジフェニルスルホンビスマレイミド、2,2-ビス(4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(3-s-ブチル-3,4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル)プロパン、1,1-ビス(4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル)デカン、4,4'-シクロヘキシリデン-ビス(1-(4-マレイミドフェノキシ)-2-シクロヘキシルベンゼン、2,2-ビス(4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパンなどを挙げることができる。

## 【0020】

本発明において、回路接続材料中の(1)ポリウレタン樹脂、(2)ラジカル重合性物質、(3)加熱により遊離ラジカルを発生する硬化剤、(4)フィルム形成材の配合量は、(1)ポリウレタン樹脂が、2~75重量部、(2)ラジカル重合性物質が、30~60重量部、(3)加熱により遊離ラジカルを発生する硬化剤が、0.1~30重量部(4)フィルム形成材0~40重量部とされ、そのなかで適宜決定される。

(1)ポリウレタン樹脂の配合量が2重量部未満では、回路接続材料の硬化時、熱負荷時等の応力緩和の効果に乏しく接着強度が低下する。また、75重量部を超えると、接続信頼性が低下する恐れがある。

(2)ラジカル重合性物質の配合量は、30重量部未満では、硬化後の回路接続材料の機械的強度が低下する傾向にあり、60重量部を超えると硬化前の回路接

続材料のタック性が増し、取扱性に劣るようになる。

(3) 加熱により遊離ラジカルを発生する硬化剤の配合量が、0.12重量部未満では、前記したように十分な反応率を得ることができず良好な接着強度や小さな接続抵抗が得られにくくなる傾向にある。配合量が30重量部を超えると、回路接続材料の流動性が低下したり、接続抵抗が上昇したり、回路接続材料のポットライフが短くなる傾向にある。

また、(4) フィルム形成材の配合量が、40重量部を超えると回路接続材料の流動性が低下したり、接続抵抗が上昇したりする傾向にある。フィルム形成材は、(1) ポリウレタン樹脂、(2) ラジカル重合性物質、(3) 加熱により遊離ラジカルを発生する硬化剤により、十分なフィルム形成ができれば、配合しないこともできる。

さらに本発明の回路接続材料には、充填材、軟化剤、促進剤、老化防止剤、着色剤、難燃化剤、チキソトロピック剤、カップリング剤等を含有することもできる。

充填材を含有した場合、接続信頼性等の向上が得られるので好ましい。充填材の最大径が導電性粒子の粒径未満であることが好ましく、5～60体積%の範囲が好ましい。60体積%を超えると信頼性向上の効果が飽和する。カップリング剤としては、ビニル基、アクリル基、アミノ基、エポキシ基及びイソシアネート基含有物が、接着性の向上の点から好ましい。

#### 【0021】

本発明の回路接続材料は導電性粒子がなくても、接続時に相対向する接続端子の直接接触により接続が得られるが、導電性粒子を含有した場合、より安定した接続が得られる。

導電性粒子としては、Au、Ag、Ni、Cu、はんだ等の金属粒子やカーボン等があり、十分なポットライフを得るためには、表層はNi、Cuなどの遷移金属類ではなくAu、Ag、白金族の貴金属類が好ましく、Auがより好ましい。また、Niなどの遷移金属類の表面をAu等の貴金属類で被覆したものでもよい。また、非導電性のガラス、セラミック、プラスチック等に前記した導通層を被覆等により形成し最外層に貴金属類を被覆したプラスチックを核とした場合や



熱熔融金属粒子の場合、加熱加圧により変形性を有するので接続時に接続端子との接触面積が増加し信頼性が向上するので好ましい。貴金属類の被覆層の厚みは良好な抵抗を得るためには、100 Å以上が好ましい。しかし、Ni等の遷移金属の上に貴金属類の層を設ける場合は、貴金属類層の欠損や導電粒子の混合分散時に生じる貴金属類層の欠損等により生じる酸化還元作用で遊離ラジカルが発生しポットライフの低下を引き起こすため、300 Å以上が好ましい。そして、厚くなるとそれらの効果が飽和してくるので最大1 μmにするのが望ましいが制限するものではない。導電性粒子は、接着剤成分100体積に対して0.1～30体積%の範囲で用途により使い分ける。過剰な導電性粒子による隣接回路の短絡等を防止するためには0.1～10体積%とするのがより好ましい。

また、本構成の回路接続材料を2層以上に分割し、遊離ラジカルを発生する硬化剤を含有する層と導電性粒子を含有する層に分離した場合、従来の高精細化可能の効果に加えて、ポットライフの向上が得られる。

#### 【0022】

本発明の回路接続材料は、ICチップとチップ搭載基板との接着や電気回路相互の接着用のフィルム状接着剤としても有用である。

すなわち、第一の接続端子を有する第一の回路部材と、第二の接続端子を有する第二の回路部材とを、第一の接続端子と第二の接続端子とを対向して配置し、前記対向配置した第一の接続端子と第二の接続端子との間に本発明の回路接続材料（フィルム状接着剤）を介在させ、加熱加圧して前記対向配置した第一の接続端子と第二の接続端子を電氣的に接続させることができる。このような接続部材としては、半導体チップ、抵抗体チップ、コンデンサチップ等のチップ部品、チップ搭載及び/またはレジスト処理が施されたプリント基板、TABテープにチップ搭載及びレジスト処理を施したTCP（テープキャリアパッケージ）、液晶パネルなどがある。接続部材の材質は、半導体チップ類のシリコンやガリウム・ヒ素等や、ガラス、セラミックス、ポリイミド、ガラス・エポキシ複合体、プラスチック等がある。

#### 【0023】

本発明の回路接続材料は、接続時に接着剤が溶融流動し相対向する接続端子の

接続を得た後、硬化して接続を保持するものであり、接着剤の流動性は重要な因子である。厚み 0.7 mm、15 mm×15 mm のガラスを用いて、厚み 35  $\mu$  m、5 mm×5 mm の回路接続材料をこのガラスにはさみ、160℃、2 MPa、10 秒で加熱加圧を行った場合、初期の面積 (A) と加熱加圧後の面積 (B) を用いて表わされる流動性 (B) / (A) の値は 1.3~3.0 であることが好ましく、1.5~2.5 であることがより好ましい。1.3 未満では流動性が悪く、良好な接続が得られず、3.0 を超える場合は、気泡が発生しやすく信頼性に劣る。

本発明の回路接続材料は、示差走査熱量計 (DSC) を用いて昇温速度 10℃/分の測定において、発熱反応の立ち上がり温度 ( $T_a$ ) が 70~110℃ の範囲内で、ピーク温度 ( $T_p$ ) が  $T_a + 5 \sim 30^\circ\text{C}$  であり、かつ終了温度 ( $T_e$ ) が 160℃ 以下であることをが好ましい。このようにすることにより、低温接続性、室温での保存安定性を両立することができる。

本発明の回路接続材料は、硬化後の 25℃ での貯蔵弾性率 100~2000 MPa が好ましく、300~1500 MPa がより好ましい。この場合、接続後の樹脂の内部応力を低減し、接着力の向上に有利であり、かつ、良好な導通特性が得られる。

#### 【0024】

本発明の回路板の製造方法は、第一の接続端子を有する第一の回路部材と、第二の接続端子を有する第二の回路部材とを、第一の接続端子と第二の接続端子を対向して配置し、前記対向配置した第一の接続端子と第二の接続端子の間に前記の回路接続材料を介在させ、加熱加圧して前期対向配置した第一の接続端子と第二の接続端子を電氣的に接続させる。接続端子を有する回路部材として、半導体チップのシリコン、ガリウム・砒素等、ガラス、セラミック、ガラス・熱硬化性樹脂の複合材料、プラスチックフィルム、プラスチックシート等の絶縁基板に接着剤を介して導電性の金属箔を形成し接続端子を含めた回路を形成したもの、絶縁基板にめっきや蒸着で導電性の回路を形成したもの、あるいは、めっき触媒等の材料を塗布して導電性の回路を形成したものを例示することができ、TAB テープ、FPC、PWB、ITO、接続パッドを有する半導体チップが代表的なも

のである。

【0025】

回路接続材料と接する導電性の接続端子は、銅やニッケル等の遷移金属であると酸化還元作用で遊離ラジカルを発生し、第一の接続端子に回路接続材料を仮接着し、一定時間放置するとラジカル重合が進行してしまい、接続材料が流動しにくくなり、位置合わせした第二の接続端子との本接続時に十分な電氣的接続を行えなくなるおそれが生じる。そのため、少なくとも一方の接続端子の表面を金、銀、白金族の金属または錫から選ばれる少なくとも一種で構成することが好ましい。銅／ニッケル／金のように複数の金属を組み合わせ多層構成としても良い。

さらに、本発明の回路板の製造方法においては、少なくとも一方の接続端子がプラスチック上に直接存在して構成されると好ましく、プラスチックがポリイミド樹脂であることが好ましい。プラスチックとしては、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンナフタレート樹脂、ポリエーテルサルフォン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリイミド樹脂のフィルムやシートが挙げられ、これらを用いることにより回路板の厚みをより薄くし、しかも軽量化することができる。本発明の回路接続材料を使用することにより低温で接続が可能となるため、ガラス転移温度ないし融点が比較的低いプラスチックを使用することができ、経済的に優れた回路板を得ることができる。薄型、軽量化には接続部材となるプラスチックと導電材料の接続端子を接着剤で接着するよりも接着剤を使用しない接続端子がプラスチック上に直接存在して構成される回路部材であると好ましい。接着剤を用いなくて銅箔等の金属箔上に直接樹脂溶液を一定厚さに形成するダイレクトコート法により得られた金属箔付ポリイミド樹脂が市販されており、好適に使用することができる。その他に押出機等から直接フィルム形状に押し出されたフィルムと金属箔を熱圧着したものも使用することができる。

【0026】

本発明においては、従来のエポキシ樹脂系よりも低温速硬化性に優れかつ可使用時間を有する電気・電子用の回路接続材料の提供が可能となる。

【 0 0 2 7 】

## 【実施例】

以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。

## （実施例 1）

## ・ ポリウレタン樹脂の合成

平均分子量 2 0 0 0 のポリブチレンアジペートジオール 4 5 0 重量部、平均分子量 2 0 0 0 のポリオキシテトラメチレングリコール 4 5 0 重量部、1, 4 - ブチレングリコール 1 0 0 重量部を混合し、メチルエチルケトン 4 0 0 0 重量部を加えて均一に混合した後、ジフェニルメタンジイソシアネート 3 9 0 重量部を加えて 7 0 ℃ にて反応し固形分 2 0 重量% で 1 5 0 ポイズ ( 2 5 ℃ ) のポリウレタン樹脂 A 溶液を得た。このポリウレタン樹脂の重量平均分子量は 3 5 万であり、フローテスト法での流動点は 8 0 ℃ であった。

【 0 0 2 8 】

ラジカル重合性物質としてジメチロールトリシクロデカンジアクリレートを用いた。

フィルム形成材としてフェノキシ樹脂 ( P K H C ; ユニオンカーバイド社製商品名、重量平均分子量 4 5 0 0 0 ) を用いた。

加熱により遊離ラジカルを発生剤する硬化剤として t - ヘキシルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノネートの 5 0 重量% D O P ( ジオクチルフタレート ) 溶液を用いた。

ポリスチレンを核とする粒子の表面に、厚み 0 . 2  $\mu$  m のニッケル層を設け、このニッケル層の外側に、厚み 0 . 0 4  $\mu$  m の金層を設け、平均粒径 1 0  $\mu$  m の導電性粒子を作製した。

固形重量比で前記で合成したポリウレタン樹脂 A ( 固形分として ) 4 0 g、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート 3 9 g、リン酸エステル型アクリレート ( 共栄社油脂株式会社製、商品名 P 2 M ) 1 g、フェノキシ樹脂 2 0 g、t - ヘキシルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノネート 5 g ( D O P 溶液として 1 0 g ) となるように配合し、さらに導電性粒子を 3 体積% 配合分散させ、厚み 8 0  $\mu$  m の片面を表面処理した P E T ( ポリエチレンテレフタレート ) フィ

ルムに塗工装置を用いて塗布し、70℃、10分の熱風乾燥により、接着剤層の厚みが35  $\mu\text{m}$ の回路接続材料を得た。

## 【0029】

## (回路の接続)

ポリイミドフィルムに厚み18  $\mu\text{m}$ の銅箔を接着剤を介して接着した3層構成の銅箔付ポリイミドフィルムの銅箔をライン幅100  $\mu\text{m}$ 、ピッチ200  $\mu\text{m}$ にパターンニングしてレジスト処理を施した後、銅箔表面にSnメッキを施しチップを搭載し、200℃で樹脂封止したTCP（テープキャリアパッケージ）を作製した。厚み35  $\mu\text{m}$ の銅箔を有した積層基板をライン幅100  $\mu\text{m}$ 、ピッチ200  $\mu\text{m}$ に銅回路をパターンニングし、レジスト処理を施し銅箔表面に金メッキを施したプリント基板（PWB）を作製した。このTCPとPWBを回路接続材料を用いて160℃、3MPaで10秒間加熱加圧して幅2mmにわたり接続した。この時、あらかじめ一方のPWB上に、回路接続材料の接着面を貼り付けた後、70℃、0.5MPaで5秒間加熱加圧して仮接続し、その後、PETフィルムを剥離してもう一方のTCPと接続し回路板を得た。

## 【0030】

## (実施例2)

## ・ウレタンアクリレートの合成

平均分子量800のポリカプロラクトンジオール400重量部と、2-ヒドロキシプロピルアクリレート131重量部、触媒としてジブチル錫ジラウレート0.5重量部、重合禁止剤としてハイドロキノンモノメチルエーテル1.0重量部を攪拌しながら50℃に加熱して混合した。次いでイソホロンジイソシアネート222重量部を滴下し更に攪拌しながら80℃に昇温してウレタン化反応を行った。NCOの反応率が99%以上になったことを確認後、反応温度を下げてウレタンアクリレートBを得た。

実施例1で合成したポリウレタン樹脂A（固形分として）60g、前記で合成したウレタンアクリレートB 39g、リン酸エステル型アクリレート 1gとした他は、実施例1と同様にして回路接続材料を得て、回路板を製造した。

## 【0031】

## (実施例3)

実施例1のTCPの代わりにポリイミドフィルムと厚み $18\mu\text{m}$ の銅箔からなる2層構成の銅箔付ポリイミドフィルムを、ライン幅 $100\mu\text{m}$ 、ピッチ $200\mu\text{m}$ にパターンニングしてレジスト処理後、銅箔表面にAuメッキを施したフレキシブル配線板(FPC)とした他は、実施例2と同様にして回路板を得た。

## 【0032】

## (実施例4)

プリント基板(PWB)を表面にITO接続端子で配線が施されている液晶パネルとした他は実施例3と同様にして回路接続材料の厚みが $15\mu\text{m}$ を用いた回路板を得た。

## 【0033】

## (比較例1)

フェノキシ樹脂(PKHC;ユニオンカーバイド社製商品名、重量平均分子量45000)、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(YL980;油化シェルエポキシ株式会社製商品名)、イミダゾール系マイクロカプセル型硬化剤(3941HP;旭化成工業株式会社製商品名)を用いて、フェノキシ樹脂/ビスフェノールA型エポキシ樹脂/イミダゾール系マイクロカプセル型硬化剤の固形重量比を40/20/40とした他は、実施例1と同様にして回路接続材料を得て、回路板を製造した。

## 【0034】

## (比較例2)

ポリウレタン樹脂Aの代わりにフェノキシ樹脂(PKHC)を用いた他は、実施例1と同様にして回路接続材料を得て、回路板を製造した。

## 【0035】

上記実施例1~4、比較例1、2で得られた回路接続材料及び回路板を用いて、接着力、接続抵抗、保存性、絶縁性、ポリウレタン樹脂の流動性、回路接続材料の流動性、硬化後の弾性率、DSC測定を測定、評価した。その結果を表1に示した。測定、評価方法は、下記のようにして行った。

#### （接着力の測定）

上述で得られた回路の接続体（回路板）を、90度の方向に剥離速度50mm/分で、剥離し接着力を測定した。接着力は、回路板の作製初期と、85℃、85%RHの高温高湿槽中に500時間保持した後に測定した。

#### （接続抵抗の測定）

上述の回路接続材料を用いて、上記で作製した（（ライン幅100 $\mu$ m、ピッチ200 $\mu$ m、厚み18 $\mu$ mのSnメッキした銅回路を100本配置したフレキシブル回路板（FPC）とITOベタガラスを160℃、3MPaで10秒間加熱加圧して幅2mmにわたり接続した。この接続体の隣接））回路間の抵抗値を、初期と、85℃、85%RHの高温高湿槽中に500時間保持した後にマルチメータで測定した。抵抗値は隣接回路間の抵抗50点の平均で示した。

#### （保存性の評価）

得られた回路接続材料を30℃の恒温槽で30日間処理し、上記と同様にして回路の接続を行い保存性を評価した。

#### （絶縁性の評価）

得られた回路接続材料を用いて、ライン幅100 $\mu$ m、ピッチ200 $\mu$ m、厚み45 $\mu$ mの銅回路を交互に250本配置した櫛形回路を有するプリント基板とライン幅100 $\mu$ m、ピッチ200 $\mu$ m、厚み18 $\mu$ mの銅回路を500本有するフレキシブル回路板（FPC）を160℃、3MPaで10秒間加熱加圧して幅2mmにわたり接続した。この接続体の櫛形回路に100Vの電圧を印加し、85℃、85%RHの高温高湿試験500時間後の絶縁抵抗値を測定した。

#### （ポリウレタン樹脂の流動点測定）

フローテスト（株式会社島津製作所製、商品名CFT-100型）で直径1mmのダイを用い3MPaの圧力で2℃/分の昇温速度でシリンダの動き出す温度を測定し流動点とした。

#### （回路接続材料の流動性評価）

厚み35 $\mu$ m、5mm×5mmの回路接続材料を用い、これを厚み0.7mm、15mm×15mmのガラスに挟み、160℃、2MPa、10秒で加熱加圧を行った。初期の面積（A）と加熱加圧後の面積（B）を用いて流動性（B）／

(A) の値を求め流動性とした。

(硬化後の弾性率)

回路接続材料を、160℃のオイル中に1分間浸漬して硬化させ。硬化したフィルム<sup>1</sup>の貯蔵弾性率を動的粘弾性測定装置を用いて測定し（昇温速度5℃/分、10Hz）、25℃の弾性率を測定した。

(DSCの測定)

得られた回路接続材料を用いて、示差走査熱量計（DSC、TAインスツルメント社製商品名910型）を用いて10℃/分の測定において発熱反応の立ち上がり温度（Ta）、ピーク温度（Tp）、終了温度（Te）を求めた。



【 0 0 3 6 】

【表 1】

項目		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2
接着力 (gf/cm <sup>2</sup> )	初期	1000	1000	800	1000	100	200
	85℃,85%RH ・500h	800	900	600	900	剥離	剥離
接続抵抗(Ω)	初期	2.2	2.3	2.1	2.1	90.6	2.1
	85℃,85%RH ・500h	2.6	2.6	2.5	2.5	オープン	2.6
保存性 (接続抵抗(Ω))		2.2	2.4	2.3	2.2	120	2.3
絶縁抵抗(Ω)	初期	1×10 <sup>9</sup> <	1×10 <sup>9</sup> <	1×10 <sup>9</sup> <	1×10 <sup>9</sup> <	1×10 <sup>9</sup> <	1×10 <sup>9</sup> <
	85℃,85%RH ・500h	1×10 <sup>9</sup> <	1×10 <sup>9</sup> <	1×10 <sup>9</sup> <	1×10 <sup>9</sup> <	1×10 <sup>6</sup>	1×10 <sup>9</sup> <
流動性		1.9	1.9	1.9	1.9	2.4	1.8
弾性率(25℃)(MPa)		800	600	600	600	1800	1400
発熱反応 (DSC) (℃)	立ち上がり温度	89	92	92	92	98	86
	ピーク温度	107	106	106	106	125	101
	終了温度	148	150	150	150	160	142

【 0 0 3 7 】

いずれの実施例においても接着力の初期値は800～1000gf/cm程度で、耐湿試験後においても600～900gf/cm程度と接着強度の著しい低下が無く良好な接着性を示した。比較例1は硬化反応が不十分で、比較例2はポリウレタ

ン樹脂を用いていないため接着強度に200gf/cm程度と接着力が低かった。

実施例1で得られた回路接続材料は初期の接続抵抗も低く、高温高湿試験後の抵抗の上昇もわずかであり、良好な接続信頼性を示した。また、実施例2、3、4、比較例2の回路接続材料も同様に良好な接続信頼性が得られた。これらに対して、比較例1は、硬化反応が不十分であるため接着状態が悪く、初期の接続抵抗が高くなった。

実施例1～4において、30℃の恒温槽で30日間処理しない状態（初期）と同等の接続結果が得られた。

実施例1～4において、 $1.0 \times 10^9 \Omega$ 以上の良好な絶縁性が得られ絶縁性の低下は観察されなかった。

流動性の測定結果、実施例1は1.9であり、実施例2についても1.9であった。

実施例1の回路用接続材料の硬化後の25℃での弾性率を測定したところ800MPaであった。

実施例1の立ち上がり温度は89℃、ピーク温度は107℃、終了温度は148℃であった。実施例2の立ち上がり温度は92℃、ピーク温度は106℃、終了温度は150℃であった。これより、より低温で硬化することが示され、また、保存性の評価結果より保存性にも優れている。また、接続抵抗の測定において、銅回路にSnメッキしたものとしらないものを準備し、実施例1で作製した回路接続材料を用い、実施例1と同様な条件でFPCに仮接続し、1日放置後に本接続し、接続抵抗を測定したところ、Snメッキされた場合の2.3Ωに対し、Snメッキしていない銅表面が露出したものでは5Ωとなった。

【0038】

【発明の効果】

以上詳述したように本発明によれば、従来のエポキシ樹脂系よりも低温速硬化性に優れかつ可使用時間を有し、回路腐食性が少ない電気・電子用の回路接続材料を提供が可能となる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 従来のエポキシ樹脂系よりも低温速硬化性に優れかつ、可使時間を有する電気・電子用の回路接続材料及びそれを用いた回路板の製造方法を提供する。

【解決手段】 相対峙する回路電極間に介在され、相対向する回路電極を加圧し加圧方向の電極間を電氣的に接続する接続材料であって、（１）ポリウレタン樹脂、（２）ラジカル重合性物質（３）加熱により遊離ラジカルを発生する硬化剤を必須成分とし、（１）ポリウレタン樹脂 2 ～ 7 5 重量部、（２）ラジカル重合性物質 3 0 ～ 6 0 重量部、（３）加熱により遊離ラジカルを発生する硬化剤 0 . 1 ～ 3 0 重量部、（４）フィルム形成材 0 ～ 4 0 重量部を含む回路接続材料。第一の接続端子を有する第一の回路部材と、第二の接続端子を有する第二の回路部材とを、第一の接続端子と第二の接続端子を対向して配置し、前記対向配置した第一の接続端子と第二の接続端子の間に前記の回路接続材料を介在させ、加熱加圧して前期対向配置した第一の接続端子と第二の接続端子を電氣的に接続させる回路板の製造方法。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004455]

1. 変更年月日	1993年 7月27日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
氏 名	日立化成工業株式会社